

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001)

PCT

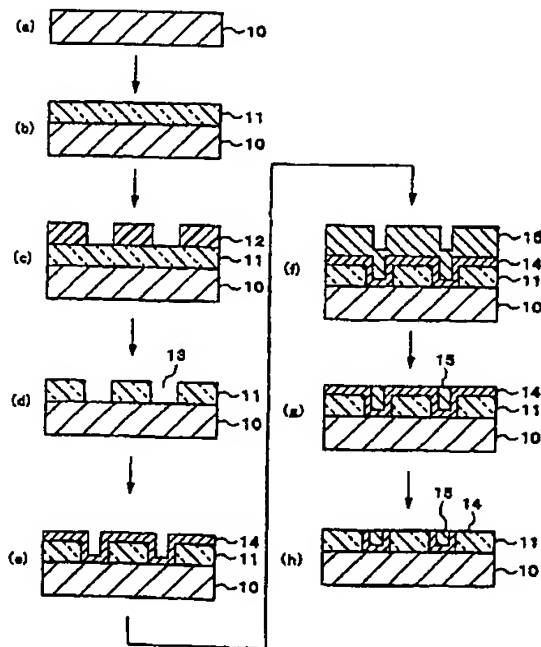
(10) 国際公開番号
WO 01/13417 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/304 特願平 11/308665
1999 年 10 月 29 日 (29.10.1999) JP
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05508
(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 17 日 (17.08.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願平 11/230930 1999 年 8 月 17 日 (17.08.1999) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 倉田 靖 (KURATA, Yasushi) [JP/JP]. 上方康雄 (KAMIGATA, Yasuo) [JP/JP]. 内田 剛 (UCHIDA, Takeshi) [JP/JP]. 寺崎裕樹 (TERASAKI, Hiroki) [JP/JP]. 五十嵐明子

[続葉有]

(54) Title: POLISHING COMPOUND FOR CHEMIMECHANICAL POLISHING AND METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用研磨剤及び基板の研磨法



(57) Abstract: A polishing compound for chemimechanical polishing which comprises an oxidizing agent for a conductive material, a protecting film forming agent for a metal surface, an acid and water, characterized in that (1) the pH of the compound is 3 or lower and the concentration of the oxidizing agent is 0.01 to 3 wt.% or (2) the compound further comprises an abrasive grain having an average particle diameter of 50 nm or less and a standard deviation value of particle diameter distribution of 5 nm or more.

(57) 要約:

本発明では、導体の酸化剤と、金属表面に対する保護膜形成剤と、酸と、水とを含み、(1) pHが3以下であり、酸化剤の濃度が0.01～3重量%である、又は、(2) 平均粒径が50 nm以下で、粒径分布の標準偏差値が5 nmより大きい砥粒を含む化学機械研磨用研磨剤が提供される。



(IGARASHI, Akiko) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 富田和子, 外 (TOMITA, Kazuko et al.); 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目9-10 横浜 HSビル7階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

化学機械研磨用研磨剤及び基板の研磨法

技術分野

本発明は、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に適した化学機械研磨用研磨剤と、それを用いる基板の研磨方法とに関する。

背景技術

近年、半導体集積回路（以下 L S I と記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下 C M P と記す）法もその一つであり、L S I 製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第 4 9 4 4 8 3 6 号公報に開示されている。

また、最近では L S I を高性能化するために、配線材料として銅又は銅合金の利用が試みられている。しかし、銅又は銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅又は銅合金薄膜を堆積して

埋め込み、溝部以外の銅又は銅合金の薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

銅又は銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を研磨剤で浸し、基板の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨剤と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

CMPに用いられる研磨剤は、一般には酸化剤及び砥粒からなっており、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。このCMP用研磨剤によるCMPの基本的なメカニズムは、まず、酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を砥粒によって削り取るというものであると考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基板表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

CMPによる研磨速度を速めるには、酸化金属溶解剤を添加することが有効であるとされている。これは、砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨剤に溶解（以下エッチングと記す）させてしまうと、砥粒による削り取りの効果が増すため

であるためであると解釈できる。しかし、酸化金属溶解剤を添加すると、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチング（溶解）されてしまい、金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化される。これが繰り返されると、凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下、ディッシングと記す）が発生し、平坦化効果が損なわれる。

これを防ぐため、CMP用金属研磨剤には、さらに保護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨剤中への溶解を防止するものである。この保護膜には、砥粒により容易に削り取ることが可能であり、かつ、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。

銅又は銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、酸化金属溶解剤としてグリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸を用い、さらに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール（以下、BTAと記す）を用いたCMP用研磨剤が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

銅又は銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線の形成といった金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度が、金属膜の研磨速度に近いと、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングと呼ばれる現象が発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じる。このため、CMP用研磨剤には、研磨される金属膜に対し

て二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さいという特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度の抑制を図るため、研磨剤の pH を $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

一方、配線の銅又は銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタル、タンタル合金、窒化タンタル、その他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅又は銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層を構成する導体は、銅又は銅合金に比べ硬度が高いために、銅又は銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分な研磨速度が得られない場合が多い。そこで、銅又は銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

第2工程であるバリア層のCMPでは、銅又は銅合金埋め込み配線部のディッシングを防止する必要があり、銅又は銅合金の研磨速度及びエッチング速度を抑制するために、研磨剤の pH を小さくすることはマイナス効果であると考えられていた。

バリア層として用いられるタンタル、タンタル合金及びタンタル化合物（窒化タンタルなど）は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅及び銅合金ほど容易ではない。このため、砥粒の硬度を上げると、銅又は銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になる場合がある。また、砥粒の粒子濃度を高くすると、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなってしまい、シニングが発生するという問

題がある。

発明の開示

本発明は、銅又は銅合金配線におけるディッシング、シニング及び研磨キズの発生を抑制し、低砥粒濃度においてバリア層の高速研磨を実現し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを形成することができるCMP用研磨剤と、それを用いる基板の研磨方法とを提供することを目的とする。

本発明者らは、この目的を達成するため鋭意検討した結果、バリア層として用いられる導体であるタンタル、タンタル合金及びタンタル化合物の研磨が、研磨剤のpHが低く、かつ、酸化剤の濃度が低い場合、容易に進行することを見出し、本発明に至った。本発明では、これらの導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨剤であって、pHが3以下であり、かつ、酸化剤の濃度が0.01～3重量%である第1の化学機械研磨用研磨剤が提供される。この第1の研磨剤は、さらに砥粒を含んでいてもよい。

バリア層を研磨する際に砥粒の硬度を上げると、銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になることがあり、砥粒の粒子濃度を高くすると二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなりシニングが発生することがあるという問題があった。

本発明者らは、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨が低pH領域かつ低酸化剤濃度領域で容易に進行することを見出し

た。しかもこのようなCMP用研磨剤を用いた場合は、酸化剤濃度が十分低い領域であるために、一般に低pH領域で問題になる銅及び銅合金のエッチング速度の増加による配線のディッシングも問題とならないことがわかった。

また、本発明者等は、バリア層導体として用いられるタンタル、タンタル合金又はタンタル化合物の研磨において、砥粒粒径が大きすぎると、バリア層の研磨速度が低下してしまい、二酸化シリコンの研磨速度が増加してしまうこと、さらに、砥粒粒径が小さくても、粒径分布の標準偏差が小さすぎると二酸化シリコンの研磨速度が増加してしまうことを見出した。この現象は、pHが低く、かつ、酸化剤濃度が低い研磨剤でタンタル、タンタル合金又はタンタル化合物を研磨する際に顕著である。

このような研磨剤を用いた場合は、酸化剤濃度が十分低い領域であるために、一般に低pH領域で問題になる銅又は銅合金のエッチング速度の増加による配線のディッシングも問題とならず、砥粒濃度が低いためにエロージョンも少ないことがわかった。

そこで本発明では、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨剤であって、砥粒を含み、当該砥粒の平均粒径が50nm以下であり、粒径分布の標準偏差値が5nmより大きい研磨剤が提供される。

なお、この本発明の研磨剤は、pHが3以下であり、かつ、酸化剤の濃度が0.01～3重量%であることが望ましい。研磨剤を低pHかつ低酸化剤濃度にするにより、銅又は銅合金の配線におけるディッシング、シニング及び研磨キズの発生を抑制し、低砥粒濃度でバリア層の高い研磨速度を実現するこ

とができる。

本発明のCMP用研磨剤は、さらに水溶性高分子を含むことができ、その場合の酸化剤の濃度は、0.01～1.5重量%であることが好ましい。水溶性高分子には、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアミド酸及びその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

酸は、有機酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも1種であることがより好ましい。

導体の酸化剤は、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール（BTA）及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種（以下、BTA類と記す）であることが好ましい。

砥粒は、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、平均粒径50nm以下のコロイダルシリカ又はコロイダルアルミナが本発明に好適である。砥粒の平均粒径は30nm以下であることが特に好ましく、粒径分布の標準偏差が10nm以上であることが特に好ましい。砥粒濃度は、0.05～10重量%であることが好ましく、0.1～5重量%がさらに好ましく、0.2～3重量%であることが特に好ましい。コロイダルシリカは、シリコンアルコキシドの加水分解により

製造したものが好ましいが、珪酸ナトリウムを原料として製造したものも使用できる。

本発明のCMP用研磨剤は、タンタル又は窒化タンタルと銅（銅合金を含む）との研磨速度比（ Ta/Cu 、 TaN/Cu ）が1よりも大きく、かつタンタル又は窒化タンタルと二酸化シリコン膜との研磨速度比（ Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2 ）が10より大きいことが好ましい。

本発明のCMP用研磨剤を用いた研磨に適する導体（半導体を含む）としては、銅、銅合金、酸化銅及びそれらのバリア層（銅原子の拡散を防ぐための層）を構成するタンタル、タンタル合金、タンタル化合物（窒化タンタルなど）といったものが挙げられる。そこで、本発明では、この本発明のCMP用研磨剤を用いてタンタル、タンタル合金及びタンタル化合物（窒化タンタルなど）を含むバリア層を研磨する研磨方法、ならびに、本発明のCMP用研磨剤を用いて、配線層（銅、銅合金及び／又はそれらの酸化物）と、そのバリア層（銅原子の拡散を防ぐための層）とを含む面を研磨する研磨方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、実施例における基板研磨工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の研磨剤は、表面に二酸化シリコンの凹部を有する基板上にバリア層及び銅又は銅合金を含む金属膜を形成・充填した基板を研磨対象とする場合に好適である。このような基板は、例えば、図1に示すようにシリコンウエハ10（図1（a））の表面に二酸化シリコン膜11を形成し（図1（b））、この表面に所定のパターンのレジスト層12を形成して（図1（c））、ドライエッチングにより二酸化シリコン膜11に凹部13を形成してレジスト層12を除去し（図1（d））、二酸化シリコン膜11表面とシリコンウエハ10の露出箇所とを覆うように、蒸着、CVDなどによりタンタルなどのバリア金属を成膜してバリア層14を形成し（図1（e））、その表面に銅などの金属を蒸着、めっき又はCVDにより成膜して配線層15とすることにより得られる（図1（f））。

この基板を、配線層（銅及び／又は銅合金）／バリア層の研磨速度比が十分大きい銅及び銅合金用研磨剤を用いてCMPすると、基板の凸部（すなわち二酸化シリコン11が設けられた箇所）のバリア層14が表面に露出し、凹部に配線層（銅又は銅合金膜）15が残された所望の導体パターンが得られる（図1（g））。

この基板を、さらにバリア層14及び配線層15を両方研磨することのできるCMP用研磨剤を用いて研磨すると、図1（h）に示すように、二酸化シリコン11が表面に露出した半導体基板が得られる。

本発明の第1のCMP用研磨剤は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨剤であって、pHが3以下であり、かつ酸化剤の濃度が0.01～3重量%

になるように調整したものである。必要に応じて、水溶性高分子、砥粒を添加してもよい。

CMP用研磨剤のpHが3を超えて大きいと、タンタル、タンタル合金及び／又はタンタル化合物の研磨速度が小さい。pHは、酸の添加量により調整することができる。またアンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。

また、導体の酸化剤の濃度が0.15重量％付近でタンタル、タンタル合金及び／又はタンタル化合物の研磨速度が極大になる。酸化剤によりタンタル、タンタル合金、タンタル化合物等の導体膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層が形成され、高い研磨速度が得られる。

一般に、pHが3より小さい場合には、銅又は銅合金膜のエッチング速度が大きく、保護膜形成剤でのエッチング抑制は困難である。しかし、本発明では、酸化剤の濃度が十分低いため、保護膜形成剤によるエッチング抑制が可能である。酸化剤の濃度が3重量％を超えて大きいと、銅又は銅合金のエッチング速度が大きくなりディッシング等が発生しやすくなるだけでなく、タンタル、タンタル合金、窒化タンタル、その他のタンタル化合物等の導体膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるために研磨速度が低下する。酸化剤の濃度が0.01重量％未満であると、酸化層が十分形成されないために研磨速度が小さくなり、タンタル膜の剥離等が発生することもある。

なお、本発明の第1のCMP用研磨剤は、さらに砥粒を含んでいてもよく、分散安定性が高く、研磨傷の発生数が少ないよ

う、その平均粒径は100nm以下であることが望ましく、50nm以下であることが特に好ましい。

また、本発明の第2のCMP用研磨剤は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含むCMP用研磨剤であって、さらに平均粒径が50nm以下、かつ、粒径分布の標準偏差が5nmより大きい砥粒を含むものである。この第2の研磨剤も、pHが3以下、かつ、導体の酸化剤の濃度が0.01～3重量%になるように調整することが好ましい。必要に応じて、水溶性高分子を添加してもよい。砥粒の平均粒径が30nm以下であり、その粒径分布の標準偏差が10nmより大きい砥粒は、本発明に特に好適である。平均粒径が50nmを超えて大きいとバリア層膜の研磨速度が小さく二酸化シリコン膜の研磨速度が大きい。また、平均粒径が50nm以下であっても、粒径分布の標準偏差が5nm未満であると二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなる傾向が見られる。

本発明の第1又は第2のCMP用研磨剤における導体の酸化剤の濃度は、水溶性高分子を含む場合には、0.01～1.5重量%とすることが望ましい。水溶性高分子は、タンタル、タンタル合金、タンタル化合物、又は、その酸化膜表面に吸着するために、高い研磨速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタル膜、窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着しやすいために、窒化タンタル膜、窒化チタン等の窒化化合物膜の研磨速度が小さくなると考えられる。一方、水溶性高分子は、金属の表面保護膜形成効果を持ち、ディッシングやシニング等の平坦化特性を向上させる。

本発明における導体の酸化剤としては、過酸化水素 (H_2O_2)

2)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくない。不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。ただし、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。ただし、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

本発明において用いる酸としては、ギ酸又は有機酸（酢酸、プロピオン酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等）が好ましく、さらに、これらのアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等又はそれらの混合物等を用いることができる。これらの中では、実用的なCMP研磨速度が得られるという点でマロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸が好ましい。

本発明における保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール（BTA）、BTA誘導体（例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したものであるトリルトリアゾール、カ

ルボキシシル基等で置換したものであるベンゾトリアゾール4-カルボン酸、そのメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステルなど)、ナフトトリアゾール、ナフトトリアゾール誘導体又はこれらを含む混合物の中から選ばれる。

本発明において用いる水溶性高分子としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド等のカルボキシシル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマー又はその塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーが挙げられる。ただし、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。これらの水溶性高分子を添加することにより、保護膜形成剤によるエッチング抑止効果によりディッシング特性を向上させることができる。

また、本発明では、タンタル又は窒化タンタルと銅（銅合金を含む）との研磨速度比（ Ta/Cu 、 TaN/Cu ）が1よりも大きく、かつタンタル又は窒化タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比（ Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2 ）が10より大きいCMP用研磨剤が提供される。

前述したように、本発明では、CMP用研磨剤のpHを3より小さくし、低酸化剤濃度とすることにより（酸化剤の濃度が0.15重量%付近で）、バリア層として用いられるタンタル

やタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が極大になること、pHが3より小さいと銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きくなるが、酸化剤濃度が十分に低い場合保護膜形成剤での抑制が可能であること、二酸化シリコンの研磨速度が小さくなる平均粒径50nmのコロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどの砥粒を用いれば、タンタル又は窒化タンタルと銅（銅合金を含む）との研磨速度比（ Ta/Cu 、 TaN/Cu ）を1よりも大きくし、かつ、タンタル又は窒化タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比（ Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2 ）を10より大きくすることができる。

本発明のCMP用研磨剤の砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨剤中での分散安定性がよく、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が50nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる30nm以下がより好ましく、20nm以下が特に好ましい。コロイダルシリカとしては、例えばシリコンアルコキシドの加水分解又は珪酸ナトリウムのイオン交換により製造されたものを用いることができ、コロイダルアルミナとしては、例えば硝酸アルミニウムの加水分解により製造されたものを用いることができる。

第1又は第2のCMP用研磨剤における砥粒の添加量は、全重量に対して0.01重量%から10重量%であることが好ま

しく、0.05重量%から5重量%の範囲であることがより好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含まない場合の研磨速度と有意差がなく、10重量%を超えると、それ以上加えてもCMPによる研磨速度の向上は見られない。

本発明のCMP用研磨剤は、銅、銅合金、酸化銅及びそれらのバリア層（例えば、タンタル、タンタル合金、タンタル化合物（窒化タンタルなど））といった導体（半導体を含む）の研磨に特に好適である。

本発明の研磨剤における酸の配合量は、導体の酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001～0.05molとすることが好ましく、0.001～0.01molとすることがより好ましい。この配合量が0.05molを超えると、銅又は銅合金のエッチングが増加する傾向がある。

本発明の研磨剤における保護膜形成剤の配合量は、導体の酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001～0.01molとすることが好ましく、0.0005～0.005molとすることがより好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、銅又は銅合金のエッチングが増加する傾向があり、0.01molを超えても効果に変わりがない。

本発明では水溶性高分子を添加することもでき、水溶性高分子の配合量は、導体の酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.001～0.5重量%とすることが好ましく、0.01～0.2重量%とすることがより好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッ

チング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり、0.5重量%を超えると、CMPによる研磨速度が低下する傾向がある。

本発明のCMP用研磨剤を用いた基板の研磨方法は、CMP用研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、被研磨面を有する半導体基板等を保持するホルダーと研磨パッドを貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）研磨定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨面（被研磨膜）を有する半導体基板の研磨パッドへの押しつけ圧力が9.8～98.1KPa（100～1000gf/cm²）であることが好ましく、研磨速度のウェハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8から49.0KPa（100～500gf/cm²）であることがより好ましい。研磨している間、研磨パッドにはCMP用研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

(1) 化学機械研磨用研磨剤の調製

表 1 に示すように、酸 0.4 重量%、砥粒（ただし実施例 1 は添加せず、実施例 2～9 は 1 重量部、実施例 10～13 は 1 重量%）、水溶性高分子 0.05 重量部（ただし実施例 4, 6, 7 のみ）、及び、保護膜形成剤（BTA）0.2 重量%に、水（実施例 1～9 では 98.85 重量部、実施例 10～13 では 97.9 重量%）を加えて溶解し、さらに導体の酸化剤として過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）を加えて得られたものをCMP用研磨剤とした。なお、砥粒は、テトラエトキシシランのアンモニア溶液中での加水分解により作製した平均粒径 20～60 nm のコロイダルシリカを添加した。また、使用したリンゴ酸及びグリコール酸の pK_a はそれぞれ 3.2 である。

表 1

実施例	酸	過酸化水 素濃度 (重量%)	pH	砥粒 (コロイダルシリカ)		水溶性 高分子
				粒径 (nm)	粒度分布標 準偏差 (nm)	
1	グリコール酸	0.15	2.58	—	—	なし
2	リンゴ酸	0.15	2.50	20	10	なし
3	リンゴ酸	1.5	2.49	20	10	なし
4	リンゴ酸	0.15	2.80	20	10	ポリアクリル酸 アンモニウム
5	グリコール酸	0.15	2.58	20	10	なし
6	グリコール酸	0.15	2.95	20	10	ポリアクリル酸 アンモニウム
7	リンゴ酸	1.8	2.76	20	10	ポリアクリル酸 アンモニウム
8	リンゴ酸	3.3	2.45	20	10	なし
9	リンゴ酸	0.15	3.25	20	10	なし
10	リンゴ酸	0.15	2.50	25	10	なし
11	リンゴ酸	0.15	2.50	40	14	なし
12	リンゴ酸	0.15	2.52	60	13	なし
13	リンゴ酸	0.15	2.51	30	5	なし

(2) 研磨

得られたCMP用研磨剤を用いてCMPを実施した。研磨条件はつぎの通りである。

基板：

厚さ 200 nm のタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ 100 nm の窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ 1 μ m の二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ 1 μ m の銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：250 gf / cm^2

基板と研磨定盤との相対速度：18 m / 分

(3) 研磨品評価項目

CMP を実施した研磨品につき、つぎの各項目について評価した。

CMP による研磨速度：

膜の CMP 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：

25 $^{\circ}\text{C}$ 、100 rpm で攪拌した化学機械研磨用研磨剤への浸漬前後の銅層厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：

二酸化シリコン中に深さ 0.5 μ m の溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ 50 nm の窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基板として用いて 2 段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅 100 μ m、絶縁膜部幅 100 μ m が交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の 1 段目研磨剤としては、窒化タンタルに対する銅の研磨

速度比が十分大きい銅及び銅合金用の研磨剤を使用して研磨した。1 段研磨後に、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、50 nm になるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで上記化学機械研磨用研磨剤を用いて 2 段研磨した。

シニング量：

上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅 4.5 μm 、絶縁膜部幅 5 μm が交互に並んだ総幅 2.5 mm のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。1 段研磨後に、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したシニング量が、20 nm になるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで上記化学機械研磨用研磨剤を用いて 2 段研磨した。

(4) 評価結果

各実施例における CMP による研磨速度を表 2 に示した。また、ディッシング量及びシニング量を表 3 に示した。

表 2

実施例	CMP研磨速度 (nm/分)				銅エッチング速度 (nm/分)
	銅	タンタル	窒化タンタル	二酸化シリコン	
1		4.0	5.0	0	0.5
2		36.2	54.7	0.8	0.8
3		24.9	44.9	1.3	3.2
4		34.9	24.9	1.2	0.3
5		33.0	61.5	1.3	0.7
6		20.0	25.0	1.3	0.6
7		1.1	5.5	1.7	0.4
8		10.5	17.3	1.2	6.7
9		2.0	3.0	0.7	0.1
10	11.4	36.2	54.7	0.8	
11	3.2	28.8	43.2	0.8	
12	13.0	22.0	43.4	6.7	
13	23.4	30.4	57.7	9.5	

表 3

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ディッシング量 (nm)	40	55	70	45	55	45	65	100	55	40	40	60	55
シニング量 (nm)	20	30	35	30	35	30	70	55	70	20	20	60	100

実施例 1 ～ 13 は、いずれも良好なディッシング及びシニング特性が得られた。特に、酸化剤濃度が 0.01 ～ 3 重量%で pH が 3 以下である実施例 1 ～ 6 は、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が大きく、ディッシング量、シニング量が小さく特に好ましい。また、実施例 10, 11 では、バリア層導体であるタンタル、窒化タンタル膜の研磨速度が大きく、二酸化シリコン膜の研磨速度が比較的小さいので、良好なディッシング及びシニング特性が得られる。

特に、水溶性高分子を用い、酸化剤の濃度が 0.01 ～ 1.5 重量%の範囲にある実施例 4, 6 は、それより酸化剤の添加量が多い実施例 7 (1.8 重量%) に比べて、ディッシング量、シニング量が小さく良好である。なお、水溶性高分子を用いた場合は酸化剤の濃度を 0.01 ～ 1.5 重量%とすることが好ましく、それより添加量の多いと、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が小さくなる傾向にあり、シニング量が大きくなる。

また、酸化剤の濃度が 3 重量%以下であり、pH が 3 以下である実施例 2 は、酸化剤の濃度が 3 重量%を超える実施例 8 に比べて銅のエッチング速度が遅く、また、pH が 3 を超える実施例 9 に比べてタンタルや窒化タンタルの研磨速度が速く、ディッシング量、シニング量が小さいため好ましい。

実施例 10, 11 は、砥粒の粒径が大きい実施例 12 に比べてバリア層膜（特のタンタル膜）の研磨速度が速く、二酸化シリコン膜の研磨速度が小さいため、ディッシング及びシニング特性の点で優れている。また、実施例 10, 11 は、粒度分布標準偏差の小さい実施例 13 に比べて、バリア層膜（特のタンタル膜）の研磨速度は同等であるが、二酸化シリコン膜の研磨速

度が小さいためディッシング及びシニング特性が優れている。

産業上の利用可能性

上述のように、本発明によれば、バリア層として用いられるタンタル、タンタル合金、タンタル化合物等を効率的に研磨することができ、かつ、銅又は銅合金配線のディッシング、シニング、研磨キズ発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成することができる。

請求の範囲

1. 導体の酸化剤と、金属表面に対する保護膜形成剤と、酸と、水とを含み、
pHが3以下であり、
上記酸化剤の濃度が0.01～3重量%である化学機械研磨用研磨剤。
2. さらに砥粒を含む、請求項1記載の化学機械研磨用研磨剤。
3. 上記砥粒の平均粒径が50nm以下であり、
上記砥粒の粒径分布の標準偏差値が5nmより大きい、請求項2記載の化学機械研磨用研磨剤。
4. 砥粒と、導体の酸化剤と、金属表面に対する保護膜形成剤と、酸と、水とを含み、
上記砥粒の平均粒径が50nm以下であり、
上記砥粒の粒径分布の標準偏差値が5nmより大きい化学機械研磨用研磨剤。
5. 上記化学機械研磨用研磨剤のpHが3以下であり、
上記導体の酸化剤の濃度が0.01～3重量%である、請求項4記載の化学機械研磨用研磨剤。
6. 上記砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジ

ルコニア及びゲルマニアより選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

7. 上記砥粒が、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナである請求項 6 に記載の化学機械研磨用研磨剤。

8. 上記砥粒の配合量が、0.1 ～ 5 重量%である請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

9. 水溶性高分子をさらに含有する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

10. 上記水溶性高分子が、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の化学機械研磨用研磨剤。

11. 上記導体の酸化剤の濃度が 0.01 ～ 1.5 重量%である、請求項 9 又は 10 に記載の化学機械研磨用研磨剤。

12. 上記酸が、有機酸である請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

13. 上記酸が、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 12

記載の化学機械研磨用研磨剤。

14. 上記保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール又はその誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求項1～13のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

15. 上記導体の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水より選ばれた少なくとも1種である請求項1～14のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

16. 上記導体が、銅、銅合金、銅酸化物及び銅合金酸化物のうちの少なくともいずれかを含む請求項1～15のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

17. 上記導体が、銅原子の拡散を防ぐためのバリア層である請求項1～15のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

18. 上記バリア層が、タンタル、タンタル合金、タンタル化合物を含む請求項17記載の化学機械研磨用研磨剤。

19. タンタルと銅又は銅合金との研磨速度比 (Ta/Cu) が1よりも大きく、

窒化タンタルと銅又は銅合金との研磨速度比 (TaN/Cu) が1よりも大きく、

タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比 (Ta/SiO

2) が 10 より大きく、

窒化タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比 ($Ta N / Si O_2$) が 10 より大きい化学機械研磨用研磨剤。

20. タンタルと銅又は銅合金との研磨速度比 (Ta / Cu) が 1 よりも大きく、

窒化タンタルと銅又は銅合金との研磨速度比 ($Ta N / Cu$) が 1 よりも大きく、

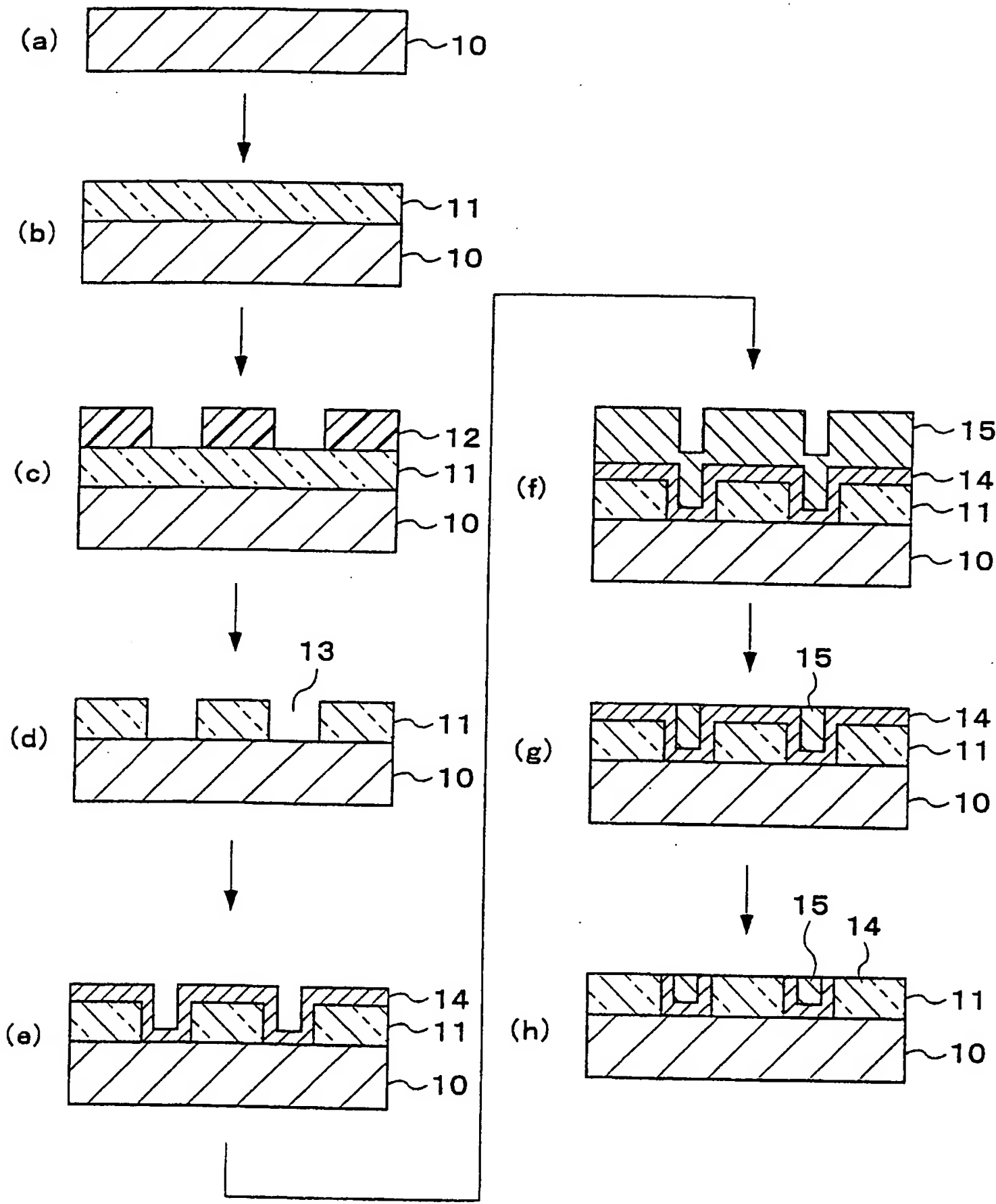
タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比 ($Ta / Si O_2$) が 10 より大きく、

窒化タンタルと二酸化シリコンとの研磨速度比 ($Ta N / Si O_2$) が 10 より大きい、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

21. 請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤を用いてタンタル、タンタル合金、タンタル化合物を含むバリア層を研磨する基板の研磨方法。

22. 請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤を用いて、配線層及びバリア層を含む面を研磨する基板の研磨方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 98/26025, A1 (CABOT CORPORATION), 18 June, 1998 (18.06.98), page 5, line 20 to page 22, line 3	1-3, 4-8, 11-18, 19-20, 21-22 9-10
Y	& JP, 11-21546, A Par. No. [0014] - [0066] & EP, 846742, A2 & AU, 5373998, A	
Y	EP, 939431, A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 01 September, 1999 (01.09.99), Par. No. [0019] & JP, 10-298538, A Par. No. [0010], & WO, 98/14987, A1 & AU, 4323197, A	9-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)

Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05508

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 98/26025, A1 (CABOT CORPORATION) 18. 6月. 1998 (18. 06. 98), 第5頁第20行-第22頁第3行 & JP, 11 -21546, A, 段落番号【0014】-【0066】 & EP, 84	1-3, 4-8, 11-18, 19-20, 21-22
Y	6742, A2 & AU, 5373998, A	9-10
Y	EP, 939431, A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 1. 9月. 199 9 (01. 09. 99) 段落番号【0019】 & JP, 10-2985 38, A, 段落番号【0010】, & WO, 98/14987, A1 & AU, 4323197, A	9-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神崎 孝之

印

3P 2919

電話番号 03-3581-1101 内線 3362